

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公告

特許公報

昭53-35993

⑪ Int.Cl.²

識別記号 ⑫日本分類

庁内整理番号 ⑬公告 昭和53年(1978) 9 月 29 日

C 08 F 214/00
C 08 F 2/38//
(C 08 F 214/00
C 08 F 210/00)

26(3)C 121-2
26(3)C 11
26(3)C 0
26(3)A 102

発明の数 1

(全 6 頁)

1

⑭低分子量ハロゲン含有共重合体の製法

審 判 昭 49-1186

⑮特 願 昭 45-25314

⑯出 願 昭 45(1970)3月27日

優先権主張 ⑰1969年3月27日⑱西ドイツ国(DE)⑲P 1915682.2

⑳発 明 者 フランク・ウイングレル

ドイツ連邦共和国レーフェルク

ゼン・ハイマンストラーセ26

同 ヘルベルト・バルトル

ドイツ連邦共和国オーデンタール

ハーネンベルク・アイヒェンドル

フウエーク10

㉑出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国レーフェルク

ゼン

㉒代 理 人 弁理士 江崎光好

発明の詳細な説明

本発明は有機溶剤、単量体、被覆材料、人造樹脂及びその初期生成物に対して卓越した相容性を有する低分子量のハロゲン含有共重合体の製法に関するものである。

ハロゲン含有重合体、例えばポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド又はポリクロロブレンは耐候性が良好で燃焼性が少ない。それ故にハロゲン含有重合体を混合して他の人造物質の耐候性や難燃性を改善することが試みられた。しかしこのことは限られた範囲に於てしかできない。その理由は例えばポリビニルクロライドは多くの有機溶剤、被覆剤、単量体、人造物質又はその初期生成物とは全く又は僅かな濃度に於てしか均質的に混合し得ないか又は不溶であるからである。その他の欠点は普通のビニルクロライド-重合体を含む溶液又は混合物は以後の加工に対してはし

2

ばしば高すぎる粘度を有するか又はゲル化するということである。例えば四塩化炭素の存在下にテロメル化によつて得られた低分子量のポリビニルクロライドも往々にして相容性が悪く、又有機の単量体溶液と一緒になつてゲル化する傾向がある。更に生成物は非常に脆く、従つて被覆材料の製造には適しない。四塩化炭素の存在下にテロメル化によつて製造したポリビニリデンクロライドは室温では殆んどすべての有機溶剤及び単量体に不溶の固形物質である。

米国特許第2440800号明細書によればハロゲン含有テロマーはエチレンをハロゲン含有炭化水素中で大気圧以上の圧、殊に20~1000気圧で且つ高められた温度、殊に60~150℃でパーオキサイド化合物を用いて重合せしめて製造することができる。しかしこの方法はこれに使用される重合容器が高圧に耐えねばならず、又比較的高温の場合にはハロゲン含有調節剤が著しい腐蝕を起すという欠点を有する。

本発明者は低分子量のハロゲン含有共重合体を60℃以下の温度、殊に0~55℃で且つ比較的に低い圧、殊に2~50気圧に於てOH基含有単量体の併用下に製造し得ることを見出した。かくてOH基含有単量体が40重量%まで組入れられてハロゲン含有共重合体が得られる。これはラッカー、人造樹脂又は脆化物質を製造するためのOH基含有出発物質との相容性が特に良好なことですぐれている。

従つて本発明の対象は平均分子量約300~3000、殊に300~1000、ハロゲン含量40~80重量%、OH価20~200なる低分子量のハロゲン含有 α -オレフィン共重合体を60℃以下の温度、大気圧以上の圧でハロゲン含有調節剤及びラジカル形成剤の存在下に製造するに際し、

100重量部：ハロゲン含有 α -オレフィン

8~300重量部：エチレン及び(又は)プロピ

(2)

特公 昭53-35993

3

レン、 α -ブチレン又はイソブチレン、及び
10 ~ 100 重量部：OH 基含有オレフィン系不
飽和共重合性単量体を

2 ~ 500 重量部のハロゲン含有調節剤の存在
下に

共重合せしめることを特徴とする方法である。

従つて本発明の方法によつて得られるハロゲン
含有 α -オレフィン共重合体も本発明の対象であ
る。

特に好都合な共重合体は分子量が300 ~
3000、殊に300 ~ 1000、クロル及び
(又は)ブロム含量が40 ~ 80 重量%、OH
価が20 ~ 200であつて、

5 ~ 35 重量%：エチレン及び(又は)プロピレ
ン、 α -ブチレン又はイソブチレン

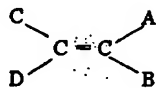
30 ~ 85 重量%：ビニルクロライド、ビニルブ
ロマイド、ビニリデンクロライド又はビニリ
デンプロマイド

5 ~ 40 重量%：トリメチロールプロパンモノ
アリルエーテル、 β -ヒドロキシプロピル
メタアクリレート、ヒドロキシメチルノルボ
ルネン、グリコールモノビニルエーテル又
はグリコールモノアリルエーテル

5 ~ 50 重量%：四塩化炭素、メチレンクロライ
ド、クロホルム、プロモホルム又はテトラ
ブロムメタン(テロゲン)

よりなる。

ハロゲン含有 α -オレフィンとしては次の構造
の化合物が使用される：



上式に於てAはフルオル、クロル又はブロムを、
Bは水素原子或いはフルオル、クロル又はブロムを、
C及びDは水素原子、アルキル基又はハロゲン化
アルキル基を意味することができる。

特に好都合に使用されるのはビニルクロライド、
ビニリデンクロライド、ビニルプロマイド又はビ
ニリデンプロマイドである。ハロゲン含有 α -オ
レフィンは単独でも或いは又相互に混合しても使
用できる。

エチレン及び(又は)プロピレン、イソブチレ

4

ン又は α -ブチレンは、仕上つた重合体が35 ~
5 重量%のエチレン及び(又は)プロピレン、イ
ソブチレン又は α -ブチレンを共重合した形で含
有する様な量で重合混合物に加えるか或いは重合
5 中に圧入する。

OH 基含有共重合性単量体としては例えばアリ
ルアルコール、フェニルアリルアルコール、イソ
ブレンアルコール、ヒドロキシメチルノルボルネ
ン、ジヒドロキシメチルノルボルネン、アクリル
10 酸又はメタアクリル酸のオキシアルキルエステル、
例えばヒドロキシプロピルメタアクリレート及び
ヒドロキシブチルメタアクリレート、トリメチ
ロールプロパンモノアクリル酸エステル、トリメチ
ロールプロパンモノアリルエーテル、多価アルコ
15 ルのモノビニル又はモノアリルエーテル、
例えばグリコールモノビニル又はグリコール
モノアリルエーテル、マレイン酸、フマル酸、
クロトン酸又はイタコン酸のモノ又はジオキ
シアルキルエステル、例えばジ β -ヒドロキシ
20 エチルマレイネート及びジ β -ヒドロキシエチ
ルマレイネートなどが挙げられる。

OH 基含有テロマーはその他のOH 基含有化合
物、例えばポリエステルポリオール又はポリエ
テルポリオールとの相容性が特に良好なことで
25 すぐれている。

ハロゲン含有調節剤としては例えば下記の如き
普通のテロゲンが使用される：

ハロゲン化炭化水素類、例えば四塩化炭素、ト
リクロルメタン、ジクロルメタン、モノクロルト
30 リフルオルメタン、ジクロルジフルオルメタン、
モノブロムトリフルオルメタン、ジフルオルモノ
クロルブロムメタン、ジフルオルジブロムメタン、
モノクロルモノブロムメタン、テトラクロルエチ
レン、ヘキサクロルエタン、テトラブロムメタン、
トリブロムメタン、ジブロムメタン、ヘキサクロ
ルシクロペンタジエン、ヘキサブロムシクロドデ
カン、テトラブロムエタン及びテトラフルオル
1・2-ジブロムメタン、塩素化アルコール類、
例えばモノクロルエタノール、クロルメチルグリ
コール、トリクロルエタノール及びトリブロムエ
タノール、カルボニル化合物、例えばクロラール、
ジブロムアセトン、モノクロル又はジクロル
ジエチルエーテル、トリクロル酢酸のエステル、
例えばグリコールモノトリクロルアセテート、殊

(3)

特公 昭53-35993

5

6

に四塩化炭素、クロロホルム、メチレンクロライド、ブromホルム及びテトラブromメタン。

本発明による方法は技術的に容易に統制できる。60℃以下の重合温度に於てはハロゲン含有調節剤又は重合体の分解は全く起らない。これに反し60℃以上の温度では暗色の共重合体が得られ、かかる共重合体はその独自の色のためにもはやラッカー又は被覆材料の製造には適さない。

50気圧以上の圧で製造した重合体は、極めて多量のエチレン、プロピレン、イソブチレン又は α -ブチレンを共重合体中に含有するので望ましくない。この場合にはハロゲン含量は40%以下に下る。同時に又その生成物は有機溶剤、単量体、ラッカー、人造樹脂、人造物質又はその初期生成物と益々非相容性になる。

該ハロゲン含有重合体は塊状一、沈澱一又は溶液一重合の方法によつて製造することができる。溶液として操作するのが特に好都合である。溶液重合に対しては単量体とも重合体とも相容性である有機溶剤が使用される。好ましい溶剤は芳香族炭化水素類、例えばベンゾール、トルオール及びキシロール、エーテル類、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、グリコールジメチルエーテル及びジブチルエーテルである。同様に適当なその他の溶剤はアルコール類、エステル類、例えば酢酸アルキルエステル及びエチルグリコールアセテート、ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン、ハロゲン化合物、例えばメチレンクロライド及びクロルベンゾールである。

調節剤はハロゲン含有単量体100重量部に対して2~500重量部の量で添加する。

特に好都合な実施態様に於ては調節剤例えば四塩化炭素を同時に溶剤としても使用する。テロメル化に際して調節剤は重合体中に組入れられるので、これにより一定の末端基を有する重合体を製造することができる。テロマーは5~50重量%の組入れられたテロゲンを含有する。ハロゲン含有調節剤が重合体中に組入れられると他の有機化合物との相容性が著しく改善される。

重合体中のハロゲン含量は40~80重量%でなくてはならない。ハロゲン含量がこれより少ない場合には生成物の相容性が一層悪くなる。ハロゲン含有 α -オレフィン100重量部に対して8

300重量部のエチレン及び(又は)プロピレン、イソブチレン又は α -ブチレンを添加するのが好ましい。重合は耐圧容器中で2~50気圧殊に5~30気圧の圧で攪拌しながら又は回転させながら行なう。

重合開始剤としては60℃以下でラジカルを生じ、60℃での半減期が最高15時間である化合物が顧慮せられ、例えばアゾジイソ酪酸ジニトリル、パーオキシジカルボネート類、例えばジシクロヘキシルパーオキシジカルボネート、イソプロピルパーオキシジカルボネート、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、第三ブチルパービバレート、油性パーオキサイドと還元剤例えば遷移金属塩、アミン、スルフィン酸又はレダクトンとからなるレドックス系、パーオキサイド、過酸化水素又は酸素と組合わせても使用し得るボルオルガニル類が使用せられる。これら開始剤は単量体混合物に対して0.1~5重量%の量で使用される。

未反応の単量体又は溶剤、残存テロゲン及び低沸点のオリゴマーは重合に続いて蒸留、薄層一又は薄膜一蒸発、噴霧乾燥、水蒸気蒸溜又はスクリー一蒸発機中での処理によつて除くことができる。反応混合物にその重合の前又は後に安定剤、緩衝物質、充填物質、顔料又は染料を加えることもできる。

本発明の方法によつて製造されたテロマーは殆んどすべての慣用の有機溶剤に可溶である。例えば芳香族の溶剤、例えばベンゾール、トルオール、キシロール、デカリン及びクロルベンゾールに、エステル類、例えば酢酸アルキルエステル及びグリコールアセテートに、エーテル類、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン及びグリコールモノアルキル一又はグリコールジアルキルエーテルに、ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンに、ハロゲン化炭化水素、例えばテトラクロルメタン、メチレンクロライド、クロロホルム、トリクロルエチレン及びテトラクロルエタンに、人造物質、人造樹脂、ラッカー又は泡化物質を製造するための出発生成物、例えばポリイソシアネート、ポリエステル又はポリエーテル一ポリオール、ポリエポキシサイド及びポリアミンに、有機ポリマー例えばアクリレート

ースチロール-共重合体を基体とするラッカーに、アルキド樹脂に、オレフィン系不飽和単量体、例えばスチロール、 α -メチルスチロール、アクリル-又はメタアクリル-ニトリル、ビニクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルアセテート、5 ビニルプロピオネート、アクリル酸又はメタアクリル酸のアルキルエステル及びノルボルネンの誘導体に可溶である。

本発明による共重合体は通常室温で液状ないしワセリン様又は粘稠で、シクロヘキサン中で25 10℃で測定して0.01~0.2dl/gの粘度数を示す。平均分子量は、滲透圧法で測定して、300~3000殊に300~1000である。

該テロマーは人造物質、人造樹脂、ラッカー、被覆材料、接着物質、粘着媒介物及び泡化物質を15製造するための価値ある出発物質である。又該テロマーはポリビニルクロライド用の可塑剤として或いは又人造樹脂並びにエラストマー用のエキステンダー油として使用される。

以下の例に於て%による量は特に明示しない限20り重量%に関するものである。

例 1

耐圧容器中に四塩化炭素20ℓ、ビニクロライド6.7kg、トリメチロールプロパン-モノア25リルエーテル2.0kg及びシクロヘキシルパーオキシジカルボネート150gよりなる混合物を調製し、この混合物の6ℓを40ℓのオートクレーブ中にポンプ送入し、50℃となし、24気圧となるまでエチレンを圧入する。残余の混合物を12時間以内に重合用オートクレーブ中に圧入し、内圧を30エチレン圧24気圧に一定に保つ。後処理を行なうために不溶成分を吸引除去し、回転蒸発機で溶剤を除き、残留物を薄層蒸発機を用いて150℃、0.1mmHgで処理する。かくてOH価100、クロル含量44重量%、平均分子量約800なる蜂35蜜様重合体8.0kgが得られる。この共重合体は共重合単位としてビニクロライド47.6%、エチレン17.2%、トリメチロールプロパン-モノアリルエーテル16.5%及び四塩化炭素(テロゲン)19.3%を含む。この重合体はプロピレンオキサ40イドによつて鎖延長されたトリメチロールプロパン(OH価:300)と任意の割合で相容性を示す。

例 2

ヒドロキシメチルノルボルネンを使用する他、例1と同様に行なう。而して同様に後処理するとクロル含量50重量%、粘度数0.03dl/g(シクロヘキサン中で25℃で測定)OH価52のワセリン様共重合体7kgが得られる。この物質は40℃で熔融して蜂蜜様液体になる。この共重合体はプロピレンオキサイドによつて鎖延長されたトリメチロールプロパン(OH価:300)と相容性である。又この共重合体は共重合単位としてビニクロライド55.2%、エチレン12.5%、ヒドロキシメチルノルボルネン12.3%及び四塩化炭素(テロゲン)20%を含む。分子量:約820。

例 3

6ℓのオートクレーブ中でメチレンクロライド3ℓ、ビニクロライド1kg、グリコールモノア25リルエーテル250g及びシクロヘキシルスルホニルパーアセテート30gよりなる混合物をエチレン圧24気圧の下に攪拌しながら30℃に加温し、ついで20時間35℃で攪拌する。この際エチレン圧を24気圧に保つ。かくして得られた固形物含量22重量%の溶液を回転蒸発機により固形物含量55%に濃縮する。固形物のクロル含25量は45重量%である。溶液のOH価は53である。この共重合体は共重合単位としてビニクロライド67.3%、エチレン6.6%、グリコールモノアリルエーテル17.6%及びメチレンクロライド(テロゲン)8.5%を含む。分子量:約1000。

等モル量のトルイレンジイソシアナート又はヘキサメチレンジイソシアナートと混合すると、50℃で乾燥した後ガラス板又は金属板上に附着する被覆を製造することができる。このラッカーフィルムは良好な光沢を示し、引抜き及び溶剤に安定である。

例 4

内容6ℓのオートクレーブ中に純粋な窒素雰囲気の下に四塩化炭素3ℓ、ビニクロライド1kg、メタアクリル酸オキシプロピルエステル150g及びシクロヘキシルパーオキシジカルボネート15gを仕込む。ついで攪拌しながら室温で24気圧までエチレンを圧入し、その内容物を50℃に加熱する。重合時間12時間の間圧を24気圧に一定に保つ。メタアクリル酸オキシプロピル35エステル-ホモテロマーよりなる固形物を除去し、

(5)

特公 昭53-35993

9

液相を既述の如く後処理する。かくしてOH価40、分子量約800の粘稠な重合体1kgが得られる。この共重合体は共重合単位として塩化ビニル65%、エチレン5.7%、メタアクリル酸オキシプロピルエステル10%及び四塩化炭素(テロゲン)19.3%を含む。

例 5

内容10ℓのオートクレーブ中に四塩化炭素3ℓ、ビニルクロライド1kg、プロペン330g、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル300g及びシクロヘキシルパーオキシジカルボネート20gを仕込み、攪拌しながら12時間50℃で重合を行ない、ついで薄膜蒸発機で150℃、1mmHgで蒸留して生成重合体から溶剤とオリゴマーとを除く。かくしてクロル含量48重量%、OH価110のワセリン様共重合体1400gが得られる。この共重合体は共重合単位としてビニルクロライド38.2%、プロペン26.8%、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル17%及び四塩化炭素(テロゲン)18%を含む。分子量:約910。

例 6

内容6ℓのオートクレーブ中に純粋な窒素雰囲気の下でプロモホルム500ccm、トルオール2ℓ、シクロヘキシルパーオキシジカルボネート20g、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル300g及びビニルクロライド1kgを仕込む。ついで攪拌しながら室温で10気圧までエチレンを圧入し、内容物を50℃に加熱する。重合時間12時間の間圧を24気圧に一定に保つ。ついで重合体溶液を回転蒸発機にかけて溶剤を除き、薄膜蒸留によつてオリゴマーを分離する。かくしてクロル含量19重量%、ブロム含量37重量%、OH価80、分子量約660の油状重合体1000gが得られる。この共重合体は共重合単位としてビニルクロライド33.8%、エチレン8.2%、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル20%及びプロモホルム(テロゲン)38%を含む。

例 7

下記の混合物を内容3ℓのオートクレーブ中で12時間40℃で攪拌しながらエチレン圧25気圧の下に重合せしめる:

ビニルプロマイド500ccm、プロモホルム

10

200ccm、四塩化炭素1000ccm、グリコールモノビニルエーテル100g及び2・4-ジクロルベンゾイルパーオキサイド10g。

ついで薄膜蒸発機を用いて120℃、0.1

5 mmHgで常法による後処理を行なつた後、ブロム含量75重量%、OH価80、分子量約900の粘稠な共重合体930gが得られる。この共重合体は共重合単位としてビニルプロマイド55.4%、エチレン5%、グリコールモノビニルエーテル12.6%及びプロモホルム(テロゲン)27%を含む。

本発明は特許請求の範囲に記載の方法に関するものであるが、その実施の態様として下記を包含するものである:

- 15 (1) 特許請求の範囲に記載の方法に於て、ハロゲン含有α-オレフィンとしてビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルプロマイド又はビニリデンプロマイドを使用することよりなる方法。
- 20 (2) 特許請求の範囲並びに上記第(1)項に記載の方法に於て、調節剤としてハロゲン化炭化水素類、塩素化アルコール類、エーテル類又はカルボニル化合物類を使用することよりなる方法。

⑤特許請求の範囲

- 25 1 平均分子量約300~3000、ハロゲン含量40~80重量%、OH価20~200なる低分子量のハロゲン含有α-オレフィン共重合体を60℃以下の温度、大気圧以上の圧でハロゲン含有調節剤及びラジカル形成剤の存在下に製造する
- 30 に当り、

100重量部:

ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルプロマイド、ビニリデンプロマイドまたはこれらの混合物

35 8~300重量部:

エチレン及び(又は)プロピレン、α-ブチレンまたはイソブチレン

10~100重量部:

トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、β-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、ヒドロキシメチルノルボルネン、グリコールモノビニルエーテル、グリコールモノアリルエーテルまたはこれらの混合物

を2~500重量部:

(6)

特公 昭53-35993

11

四塩化炭素、メチレンクロライド、クロロホルム、
ブromoホルム、テトラブromメタンまたは
これらの混合物
の存在下に共重合せしめることを特徴とする方法。

12

④引用文献

特 公 昭43-6475